

Фотолюминесценция нанокластеров сульфида кадмия, сформированных в матрице пленки Ленгмюра-Блоджетт

© Е.А. Багаев, К.С. Журавлев[†], Л.Л. Свешникова, И.А. Бадмаева, С.М. Репинский, М. Voelskow*

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

* Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Research Center Rossendorf,
01314 Dresden, Germany

(Получена 13 февраля 2003 г. Принята к печати 17 февраля 2003 г.)

Исследована фотолюминесценция нанокластеров CdS, сформированных в матрице пленки Ленгмюра-Блоджетт, а также после ее удаления. Спектр фотолюминесценции нанокластеров в матрице состоит из широкой (ширина на полувысоте ~ 0.6 эВ) полосы с максимумом при 2.4 эВ. После удаления матрицы гексаном спектр фотолюминесценции состоит из высокоэнергетической полосы с максимумом при 2.9 эВ (ширина ~ 0.2 эВ) и двух низкоэнергетических полос с максимумами при 2.4 и 2.0 эВ (ширина ~ 0.5 эВ). Мы считаем, что высокоэнергетическая полоса связана с рекомбинацией экситонов в нанокластерах, а полосы с максимумами при 2.4 и 2.0 эВ с рекомбинацией через уровни дефектов, расположенных в объеме матрицы и на границе раздела нанокластер–матрица соответственно.

1. Введение

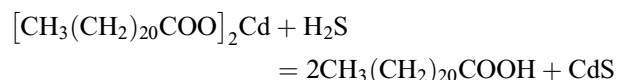
Полупроводниковые материалы в виде кластеров, распределенных в органической или силикатной матрице, вызывают повышенный интерес исследователей, работающих в области физики и химии низкоразмерных систем и нелинейной оптики [1,2]. Такие материалы проявляют необычные, по сравнению с объемными материалами, оптические и электронные свойства [3,4]. Особенности этих материалов определяются как индивидуальными свойствами нанокластеров, так и взаимодействием их между собой и с матрицей. Для получения наноразмерных полупроводниковых материалов используют ряд методов, таких как молекулярно-лучевая эпитаксия [5], золь-гель технология [6], метод Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) [7–9]. Получение нанокластеров проводят в растворах [10], в стеклах [11], в полимерах [12]. Метод Ленгмюра-Блоджетт является простым и дешевым способом получения мультимолекулярных слоистых систем, которые путем модификации могут быть преобразованы в систему нанокластеров, распределенных в твердой мультимолекулярной матрице.

Известно, что состояние поверхности нанокластеров, сформированных в стеклянных и полимерных матрицах, в значительной степени определяет их оптические и электронные свойства [13]. В данной работе была исследована фотолюминесценция нанокластеров сульфида кадмия в матрице пленки Ленгмюра-Блоджетт, а также после ее удаления.

2. Образцы и методика эксперимента

Пленки бегената кадмия получали по методу Ленгмюра-Блоджетт путем переноса монослоев с поверхности жидкой субфазы на твердую подложку. В качестве субфазы применялся раствор хлорида кадмия с

концентрацией $3 \cdot 10^{-4}$ М, pH 6.0. Перенос монослоев осуществляли при поверхностном давлении 30 мН/м и температуре 22–23°C. В качестве подложек использовали полированные пластины монокристаллического кремния и кварца. Исследовались пленки, содержащие 20–80 монослоев (60–240 нм). Сульфидирование пленок бегената кадмия проводили при давлении паров H₂S 100 Торр, температуре 22°C, время сульфидирования составляло 1–3 ч. В результате химической реакции



происходило образование нанокластеров сульфида кадмия, распределенных в матрице бегеновой кислоты. Образование CdS и полное превращение бегената кадмия в бегеновую кислоту контролировалось методом ИК спектроскопии. Подробно методика получения и кинетика сульфидирования пленок бегената кадмия описаны в работе [14]. Матрицу бегеновой кислоты удаляли двумя методами: путем обработки пленки с нанокластерами гексаном или термодесорбцией бегеновой кислоты в вакууме при 200°C в течение 2 ч. Полученные образцы исследовались методом обратного резерфордского рассеяния, УФ спектроскопии и фотолюминесценции (ФЛ). Для записи спектров обратного резерфордского рассеяния применялся пучок ионов He²⁺ с энергией 1.2 МэВ. Размер пучка составлял около 1 мм, ток пучка 20 нА. Спектры поглощения в УФ и видимой областях регистрировались спектрометром Shimadzu в диапазоне длин волн 200–700 нм. Для возбуждения ФЛ использовался импульсный азотный лазер с длиной волны 337.1 нм (длительность импульса 7 нс, средняя плотность возбуждения 0.04 кВт/см²). Спектр ФЛ регистрировался при помощи спектрометра на основе двойного монохроматора СДЛ-1, оснащенного охлаждаемым ФЭУ-79, работающим в режиме счета одиночных фотонов.

[†] E-mail: zhur@thermo.isp.nsc.ru

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведен спектр обратного резерфордского рассеяния пленки, состоящей из 40 монослоев бегената кадмия на кремниевой подложке после обработки сероводородом. В высокоэнергетической области спектра присутствуют пики, соответствующие рассеянию ионов гелия на атомах кадмия и серы в поверхностном слое пленки толщиной около 10 нм. В низкоэнергетической области спектра наблюдается интенсивное плечо, отвечающее рассеянию на атомах кремния. На фоне плеча виден пик атомов углерода. Относительные концентрации кадмия, серы и углерода определялись в результате обработки спектра стандартной программой „RUMP“. Для кадмия и серы относительные концентрации равны и составляют около 3%. Этот результат свидетельствует об образовании сульфида кадмия в стехиометрическом соотношении.

На рис. 2 приведены спектры оптического поглощения ЛБ пленок бегената кадмия на кварцевой подложке до и после обработки сероводородом. Исходная толщина пленок — 80 монослоев. Из рисунка видно, что величина оптического поглощения бегената кадмия монотонно возрастает с увеличением энергии фотона в диапазоне от 2.5 до 4.5 эВ. После сульфидирования наблюдается широкий пик поглощения в диапазоне энергий квантов света от 3.0 до 3.5 эВ, обусловленный поглощением в CdS. Порог оптического поглощения, определенный из положения максимума второй производной от спектра поглощения, расположен при 2.9 эВ. Смещение порога поглощения относительно объемного значения ширины запрещенной зоны CdS, равного 2.5 эВ, связано с эффектом размерного квантования экситонов в на-

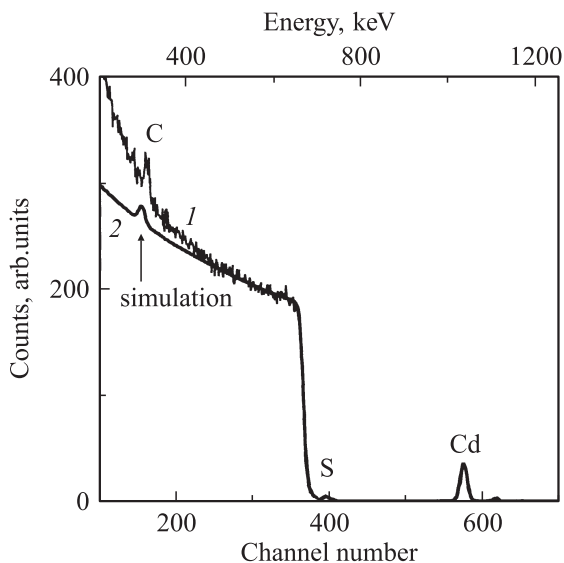


Рис. 1. Спектр обратного резерфордского рассеяния пленки бегената кадмия (40 монослоев) на подложке кремния после обработки сероводородом. 1 — экспериментальный спектр, 2 — аппроксимация спектра теоретической кривой программы обработки спектров „RUMP“.

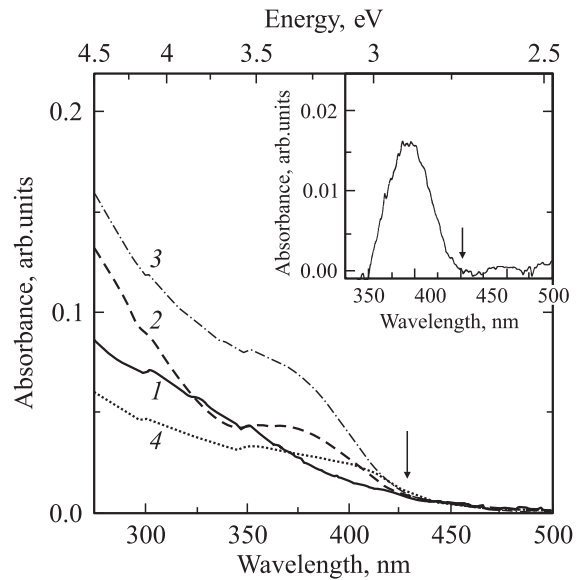


Рис. 2. Спектры оптического поглощения ЛБ пленок бегената кадмия на кварцевой подложке до и после обработки сероводородом. Исходная толщина пленок — 80 монослоев. 1 — до обработки, 2 — после обработки; 3 — после удаления матрицы; 4 — отжигом в вакууме при 200°C в течение 2 ч. На вставке — разностный спектр оптического поглощения ЛБ пленки с нанокластерами CdS, полученный путем вычитания спектра кварцевой подложки из спектра пленки с нанокластерами. Стрелками на рисунках показан край поглощения, обусловленный нанокластерами.

нокластерах CdS. После обработки исходной пленки в гексане положение порога поглощения не изменяется. В то время как отжиг исходной пленки приводит к смещению порога поглощения в низкоэнергетическую область до 2.8 эВ. Монотонно возрастающее с энергией фотона оптическое поглощение пленок, вероятно, связано с поглощением в кварцевой подложке. Для выделения поглощения, связанного с нанокластерами, из спектра пленки с нанокластерами вычитался спектр оптического поглощения кварцевой подложки. Полученный разностный спектр оптического поглощения приведен на вставке к рис. 2. Спектр состоит из полосы, которая хорошо аппроксимируется функцией Гаусса с максимумом при 3.2 эВ и шириной на полувысоте, равной 0.3 эВ.

Размеры нанокластеров на основе данных оптического поглощения обычно определяют в результате аппроксимации экспериментальных спектров оптического поглощения теоретическими функциями, учитывающими спектр поглощения одного нанокластера и влияние дисперсии их размеров [15,16]. При этом ширина полосы оптического поглощения отдельного нанокластера является некоторой функцией его размера. Мы провели оценку размеров нанокластеров из разностного спектра оптического поглощения на основе упрощенной модели, полагая, что ширина полосы поглощения отдельного нанокластера не зависит от его размера, а распределение нанокластеров по размерам описывается функцией Гаус-

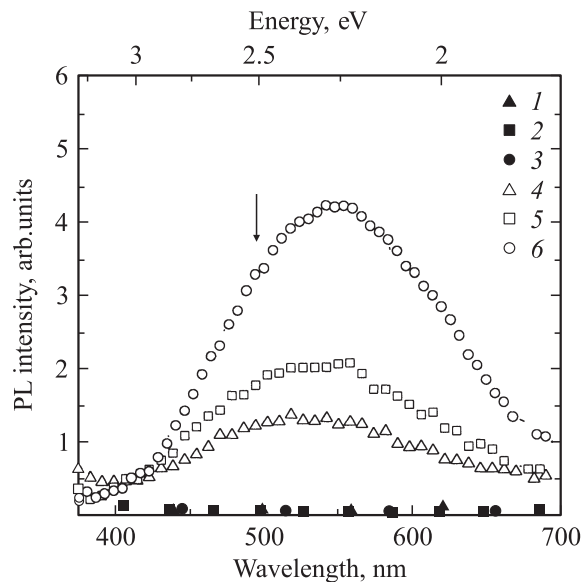


Рис. 3. Спектры ФЛ: 1 — кремниевой подложки; 2 — пленки из 40 монослоев бегеновой кислоты; 3 — пленки из 40 монослоев бегената кадмия до обработки в сероводороде; 4–6 — пленок бегената кадмия из 30, 40 и 80 монослоев соответственно после обработки в сероводороде. Стрелка указывает ширину запрещенной зоны объемного CdS.

са. При этом положение максимума полосы поглощения определяет средний размер нанокластеров, а ширина полосы на полувысоте характеризует дисперсию размеров нанокластеров. С использованием зависимости энергии экситонов от размера нанокластеров, приведенной в работе [17], были получены значения среднего размера и дисперсии размеров нанокластеров, равные 1.5 и 0.1 нм соответственно.

На рис. 3 приведены спектры ФЛ ЛБ пленок на кремнии с различным числом монослоев. В спектре ФЛ пленки с нанокластерами в матрице бегеновой кислоты возникает широкая (ширина полосы на полувысоте 0.6 эВ) асимметричная полоса. Максимум этой полосы соответствует энергии фотонов $\hbar\omega = 2.4$ эВ, что меньше значения ширины запрещенной зоны объемного сульфида кадмия, равной 2.5 эВ. С увеличением числа слоев интенсивность ФЛ возрастает, характер спектра существенно не изменяется. На этом же рисунке приведены спектры ФЛ кремния, бегеновой кислоты и бегената кадмия. Как видно из рисунка, ФЛ от этих объектов не регистрируется.

На рис. 4 сопоставлены спектры ФЛ нанокластеров сульфида кадмия в матрице бегеновой кислоты и после удаления матрицы. Интегральная интенсивность ФЛ нанокластеров после удаления матрицы уменьшается более чем на порядок величины. Спектр ФЛ образца, обработанного в растворе гексана, состоит из высокоэнергетической полосы с максимумом при 2.9 эВ и полос с максимумами около 2.4 и 2.0 эВ. Ширина полос, полученная при их аппроксимации функциями Гаусса,

составляет 0.2 эВ для высокоэнергетической полосы и 0.5 эВ для двух других полос. После отжига образца при температуре $T = 200^\circ\text{C}$ спектр ФЛ состоит из полос с максимумом при 2.9 эВ и шириной, равной 0.2 эВ, и полосы с максимумом при 2.1 эВ. Полоса с максимумом

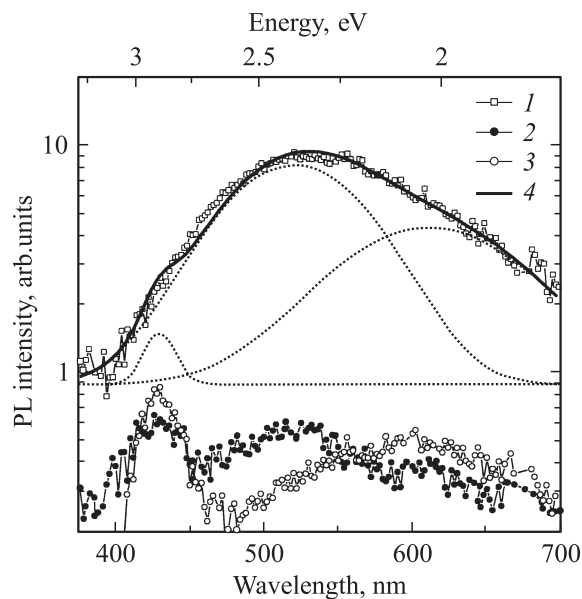


Рис. 4. Спектры ФЛ нанокластеров сульфида кадмия в матрице бегеновой кислоты, и после ее удаления: 1 — нанокластеры в матрице бегеновой кислоты; 2 — нанокластеры после удаления матрицы гексаном; 3 — нанокластеры после удаления матрицы отжигом при 200°C , 4 — кривая, аппроксимирующая спектр нанокластеров в матрице тремя гауссовыми кривыми. Гауссовы кривые обозначены пунктирными линиями.

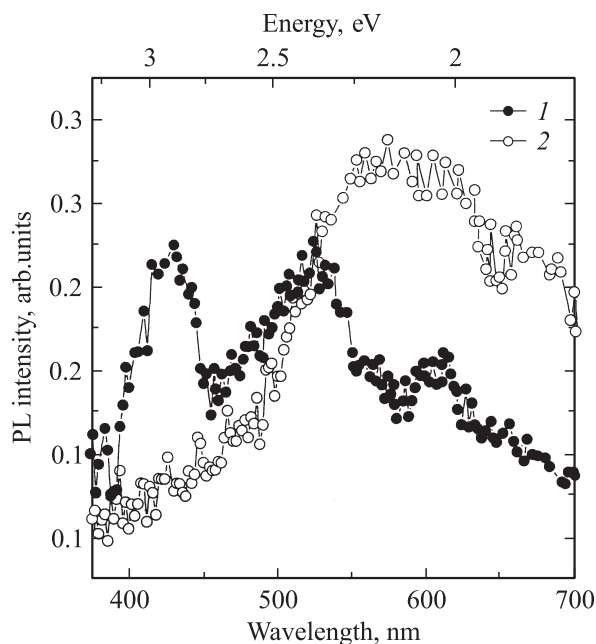


Рис. 5. Спектры ФЛ: 1 — образца, содержащего нанокластеры сульфида кадмия после удаления матрицы гексаном; 2 — этого образца после нанесения пленки из 40 монослоев бегеновой кислоты.

при 2.1 эВ хорошо аппроксимируется двумя полосами с максимумами при 2.4 и 2.0 эВ с шириной обеих полос, равной 0.5 эВ. Пунктирными линиями показаны гауссовы кривые с максимумами при 2.9, 2.4 и 2.0 эВ и ширинами, равными 0.2, 0.5 и 0.5 эВ соответственно, аппроксимирующие спектр ФЛ нанокластеров в матрице.

На рис. 5 приведены спектры ФЛ образца после обработки гексаном и нанесения на этот образец 40 монослоев бегеновой кислоты. Из рисунка видно, что после нанесения матрицы в спектре ФЛ возникает новая полоса с максимумом при 2.1 эВ и шириной, равной 0.6 эВ, при этом исчезает высокоэнергетическая полоса с максимумом при 2.9 эВ. Полоса с максимумом при 2.1 эВ аппроксимируется суммой двух полос различной интенсивности с максимумами при 2.4 и 2.0 эВ (ширина обеих полос равна 0.5 эВ).

4. Обсуждение

Мы предполагаем, что полоса ФЛ с максимумом при 2.9 эВ, присутствующая в образцах после удаления матрицы, связана с рекомбинацией экситонов в нанокластерах CdS. Ширина этой полосы хорошо согласуется с шириной полосы оптического поглощения, характеризующей дисперсию размеров нанокластеров. Максимум излучения, связанного с экситонной рекомбинацией в нанокластерах различного размера (в предположении, что вероятность рекомбинации не зависит от размера), должен определяться средним размером нанокластеров. Рассчитанный на основе среднего размера максимум соответствует энергии фотонов 3.2 эВ. Наблюдаемый максимум высокоэнергетической полосы смещен от расчетного значения в низкоэнергетическую область до 2.9 эВ. Возможная причина стоксовского смещения максимума связана с захватом экситонов на поверхностные состояния нанокластеров.

Полоса ФЛ с максимумом при 2.4 эВ, наблюдаемая после обработки образца в гексане, вероятно, связана с рекомбинацией между уровнями дефектов, расположенными в объеме матрицы. Это предположение согласуется с тем, что интенсивность ФЛ уменьшается после удаления матрицы, и с тем, что данная полоса имеет меньшую интенсивность после отжига образца, приводящего к более полному удалению матрицы.

Полоса с максимумом при 2.0 эВ, наблюдаемая после удаления матрицы, вероятно, связана с ФЛ состояний, расположенных на границе раздела нанокластер–матрица [18,19]. Возможно, что в нашем случае состояния на границе нанокластер–матрица вызваны присутствием матрицы. Увеличение интенсивности полосы с максимумом при 2.0 эВ и уменьшение интенсивности полосы с максимумом при 2.9 эВ после нанесения матрицы на нанокластеры связано с увеличением плотности этих состояний и захватом неравновесных носителей заряда или экситонов, сформированных в нанокластерах, на эти состояния.

Из проведенного выше анализа следует, что широкая асимметричная полоса ФЛ с максимумом при 2.4 эВ образцов, содержащих нанокластеры в матрице, является суперпозицией трех полос: полосы экситонной рекомбинации в нанокластерах, полосы, связанной с рекомбинацией через уровни дефектов в матрице, и полосы, обусловленной состояниями на границе нанокластер–матрица. Как видно из рис. 4, спектр ФЛ нанокластеров в матрице действительно хорошо аппроксимируется тремя полосами, со значениями максимумов и шириной, соответствующими их значениям для полос, наблюдаемых после удаления матрицы.

5. Заключение

В работе сообщается о получении и исследовании ФЛ нанокластеров сульфида кадмия, сформированных в матрице пленки Ленгмюра–Блоджетт и после ее удаления. Данные, полученные с помощью метода резерфордовского обратного рассеяния и оптического поглощения, подтверждают образование нанокластеров сульфида кадмия в матрице пленки Ленгмюра–Блоджетт бегеновой кислоты при взаимодействии пленки бегената кадмия с газообразным сероводородом. В результате исследования ФЛ нанокластеров CdS установлено, что широкая асимметричная полоса ФЛ нанокластеров в матрице с максимумом при 2.4 эВ связана с рекомбинацией через уровни дефектов, расположенных в объеме матрицы, ловушек на границе раздела нанокластер–матрица, а также с экситонной рекомбинацией в нанокластерах. При этом доминирующим является излучение дефектов в объеме матрицы. Излучение, связанное с рекомбинацией экситонов в нанокластерах, отчетливо проявляется только после удаления матрицы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-32796), программы Министерства промышленности, науки и технологий и программы „CRDF“ гес. 008.

Список литературы

- [1] E.S. Snow, P.M. Campbell, R.W. Rendel, F.A. Buot, D. Park, C.R.K. Marian, R. Magno. *Semicond. Sci. Technol.*, **13**, A75 (1998).
- [2] H. Weller. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **37**, 1658 (1998).
- [3] S.P. Beaumont, C.N. Sotomayor-Torres. *Science and Engineering of One-and Zero-Dimensional Semiconductors* (N. Y., Plenum Press, 1990) v. **214**.
- [4] А.Г. Милехин, Л.Л. Свешникова, С.М. Репинский, А.Г. Гутаковский, М. Фридрих, Д.Р.Т. Цан. *ФТТ*, **44**, 1884 (2002).
- [5] D. Leonard, M.K. Krishnamurthy, C.M. Reeves, S.P. Denbaars, P.M. Petroff. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 3203 (1993).
- [6] P.V. Kamat, D. Meisel. *Semiconductor Nanoclusters* (N. Y., Elsevier, 1996) v. **103**.
- [7] N.A. Kotov, F.C. Meldrum, C. Wu, J.H. Fendler. *J. Phys. Chem.*, **98**, 2735 (1994).

- [8] J. Xu, H. Mao, Y. Du. *J. Vac. Sci. Technol.*, **B15**, 1465 (1997).
- [9] A.V. Nabok, A.K. Ray, A.K. Hassan. *J. Appl. Phys.*, **88**, 3 (2000).
- [10] J.H. Fendler, F.C. Meldrum. *Adv. Mater.*, **7**, 607 (1995).
- [11] P. Nemes, P. Maly. *J. Appl. Phys.*, **87**, 3342 (2000).
- [12] Xiyang Ma, Gongxuan Lu, Baojun Yang. *Appl. Surf. Sci.*, **187**, 235 (2002).
- [13] U. Woggon. *Optical properties of semiconductor quantum dots* (Springer, 1996).
- [14] С.М. Репинский, Л.Л. Свешникова, Ю.И. Хапов. *Журн. физ. химии*, **72**, 825 (1999).
- [15] B.G. Potter, J.H. Simmons, P. Kumar, C.J. Stanton. *J. Appl. Phys.*, **75**, 8039 (1994).
- [16] H. Mathieu, T. Richard, J. Allegre, P. Lefebvre, G. Arnaud, W. Granier. *J. Appl. Phys.*, **77**, 287 (1995).
- [17] Y. Wang, N. Herron. *Phys. Rev. B*, **42**, 11 (1990).
- [18] X. Ma, G. Lu, B. Yang. *Appl. Surf. Sci.*, **187**, 235 (2002).
- [19] A. Hasselbarth, A. Eychmuller, H. Weller, S. Snow, P.M. Campbell, R.W. Rendel, F.A. Buot, D. Park, C.R.K. Marian, R. Magno. *Semicond. Sci. Technol.*, **13**, A75 (1998).

Редактор Л.В. Беляков

Photoluminescence of CdS nanoclusters fabricated in Langmuir-Blodgett films

*E.A. Bagaev, K.S. Zhuravlev, L.L. Sveshnikova, I.A. Badmaeva, S.M. Repinsky, M. Voelskow**

Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia

* Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Research Center Rossendorf, 01314 Dresden, Germany

Abstract In this paper the photoluminescence (PL) of CdS nanoclusters fabricated in a Langmuir-Blodgett (LB) film matrix and after removing the matrix have been investigated. The PL spectrum of the nanoclusters in the matrix comprises a broad (full width at half maximum (FWHM) ~ 0.6 eV) band with a maximum at 2.4 eV. After removing the matrix by hexane the PL spectrum consists of a high-energy band at 2.9 eV (FWHM ~ 0.2 eV) and two lower energy bands at 2.4 and 2.0 eV (FWHM ~ 0.5 eV). The high-energy band is attributed to exciton recombination in nanoclusters, whereas the bands at 2.4 and 2.0 eV are caused by PL from defects in the matrix and at nanocluster–matrix interface, respectively.